

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221236

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-338430

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 21.11.2002

(72)Inventor : UCHITOMI KAZUTAKA  
UEDA TOKUJI  
AOYAMA SHIGEO

(30)Priority

Priority number : 2001357729 Priority date : 22.11.2001 Priority country : JP

**(54) COMPOSITE OXIDE CONTAINING LITHIUM AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY USING IT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a nonaqueous secondary battery having a high capacity, an excellent durability in cycling use, and a preservability under a high temperature by using a composite oxide containing lithium having a stabilized layered crystal structure, a high packability, an excellent durability in cycling use under a high temperature, and a stability in preserving under a high temperature.

SOLUTION: The composite oxide containing lithium, which is represented by the general formula:  $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y-d)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-d)}/2\text{MyO}_2$  [wherein,  $0 \leq x \leq 0.05$ ;  $-0.05 \leq x+a \leq 0.05$ ;  $0 \leq y \leq 0.4$ ;  $-0.1 \leq d \leq 0.1$  (wherein,  $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $-0.24 \leq d \leq 0.24$  (wherein,  $0.2 < y \leq 0.4$ ); M is one or more elements selected from Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn] and whose primary particles are agglomerated to form secondary particles, where the average particle diameter of the primary particles is  $0.3\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$  and that of the secondary particles is  $5\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ , is used as a cathode active material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  [It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . - It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- The lithium content multiple oxide characterized by being the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated particle, for the mean particle diameter of the primary particle being 0.3-3 micrometers, and the mean particle diameter of an aggregated particle being 5-20 micrometers.

[Claim 2] The lithium content multiple oxide according to claim 1 characterized by being  $y > 0$  and being one or more sorts of elements with which M contains Co at least in said general formula.

[Claim 3] The lithium content multiple oxide according to claim 1 or 2 characterized by a BET specific surface area being 0.3-2m<sup>2</sup>/g.

[Claim 4] They are the positive electrode and negative electrode which use a lithium content multiple oxide as an active material, and the nonaqueous rechargeable battery equipped with nonaqueous electrolyte. the above-mentioned multiple oxide -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . - It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- The nonaqueous rechargeable battery characterized by being the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated particle, for the mean particle diameter of the primary particle being 0.3-3 micrometers, and the mean particle diameter of an aggregated particle being 5-20 micrometers.

[Claim 5] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 4 characterized by being  $y > 0$  and being one or more sorts of elements with which M contains Co at least in said general formula.

[Claim 6] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 4 or 5 characterized by the BET specific surface area of a lithium content multiple oxide being 0.3-2m<sup>2</sup>/g.

[Claim 7] They are the positive electrode and negative electrode which use a lithium content multiple oxide as an active material, and the nonaqueous rechargeable battery equipped with nonaqueous electrolyte. As the above-mentioned multiple oxide at least -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . - It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- The lithium content multiple oxide A whose mean particle diameter of the aggregated particle it is the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated

particle, and is 5-20 micrometers The nonaqueous rechargeable battery characterized by mixing and using the lithium content multiple oxide B which has mean particle diameter smaller than the mean particle diameter of the aggregated particle of said multiple oxide A.

[Claim 8] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 7 characterized by being [ of the lithium content multiple oxide B ] 10 - 40% of the weight of the whole positive active material comparatively.

[Claim 9] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 7 or 8 with which mean particle diameter of the lithium content multiple oxide B is characterized by being 3/5 or less [ of the mean particle diameter of the aggregated particle of the lithium content multiple oxide A ].

[Claim 10] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 7 to 9 characterized by being the multiple oxide with which the primary particle condensed and the lithium content multiple oxide B formed the aggregated particle.

[Claim 11] [ whether the lithium content multiple oxide B is the same presentation as the lithium content multiple oxide A, and ] Or it is general formula  $\text{Li}_{1+a+b}\text{R}_{1-a}\text{O}_2$  [however  $0 \leq a \leq 0.05$ , and  $-0.05 \leq a+b \leq 0.05$ . R -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- being according to claim 7 to 10 -- nonaqueous -- a rechargeable battery .

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous rechargeable battery which has improved the cycle property and preservation property in an elevated temperature a lithium content multiple oxide available to the positive active material of a nonaqueous rechargeable battery etc., and by using it for a positive electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with development of portable electronic equipment, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer, utilization of an electric vehicle, etc., it is a small light weight and the rechargeable battery of high capacity has come to be needed. As a high capacity rechargeable battery which meets current and this demand, the nonaqueous rechargeable battery using the carbon system ingredient as a negative-electrode active material is commercialized, using LiCoO<sub>2</sub> as a positive-electrode ingredient. The above-mentioned nonaqueous rechargeable battery has a high energy density, and since it can attain small and lightweight-ization, it attracts attention as a power source of portable electronic equipment. LiCoO<sub>2</sub> currently used as a positive-electrode ingredient of this nonaqueous rechargeable battery is used abundantly as a suitable active material from manufacture being easy and handling being easy. However, LiCoO<sub>2</sub> is expected that materials shortages will aggravate Co which is a rare metal from now on since it is manufactured as a raw material. Furthermore, Co is expensive, since price fluctuation is also large, it is cheap and development of the positive-electrode ingredient whose supply is stable is desired.

[0003] In view of the reason for the above, the price of a configuration element is cheap and promising \*\* of the multiple oxide ingredient of the lithium manganic acid ghost system which used as the configuration element Mn whose supply is stable is carried out. Also in it, research on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> of the spinel type structure in which charge and discharge are possible, and layer-like LiMnO<sub>2</sub> is briskly done in the electrical-potential-difference field of the 4V neighborhood to Li, and the lithium content multiple oxide which permuted a part of Mn of the above LiMnO<sub>2</sub> with nickel, Co, aluminum, etc. especially is expected as an ingredient which replaces LiCoO<sub>2</sub> (one to patent reference 3 reference).

[0004]

[Patent reference 1] JP,8-37007,A (paragraph number 0027-0029)

[Patent reference 2] JP,11-25957,A (paragraph number 0003-0008)

[Patent reference 3] JP,2000-223122,A (paragraph number 0002-0009)

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as a result of this invention persons' performing examination detailed about the multiple oxide which permuted a part of Mn of the above LiMnO<sub>2</sub> by nickel, Co, etc., it traced the presentation of a compound, and that physical properties, such as the structure, property, etc., changed notably according to the synthetic process until a quantitative ratio with a metallic element, the class of permutation element, a quantitative ratio, and a multiple oxide are especially formed in addition to this with Li etc.

[0006] Especially when the permutation by nickel is performed, by the quantitative ratio of Mn

and nickel, and the quantitative ratio of these elements and the other permutation element. The compound which was homogeneous and was excellent in the property if the physical properties of the multiple oxide compounded changed a lot, set the quantitative ratio of Mn and nickel to about 1:1 and did not make the fixed range the quantitative ratio of Mn and nickel, and the other permutation element is not obtained. It became clear Mn, to, change the true density of a multiple oxide sharply by the quantitative ratio of a permutation element and Li in addition to this, etc.

[0007] Furthermore, as for the shape of particle of the above-mentioned lithium content multiple oxide, the property of a cell also showed being influenced greatly.

[0008] This invention offers the nonaqueous rechargeable battery in which is the multiple oxide which has the layer structure of the presentation range which was made as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and was restricted, and was excellent in the endurance over a charge-and-discharge cycle with high capacity by using the lithium content multiple oxide which has the specific shape of particle as an active material of a positive electrode, and the keeping under an elevated temperature was excellent.

[0009]

[Means for Solving the Problem] the lithium content multiple oxide of this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)} / 2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)} / 2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -- It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- It is the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated particle, and is characterized by for the mean particle diameter of the primary particle being 0.3-3 micrometers, and the mean particle diameter of an aggregated particle being 5-20 micrometers.

[0010] Moreover, the nonaqueous rechargeable battery of this invention is characterized by having the positive electrode and negative electrode which use the above-mentioned lithium content multiple oxide as an active material, and nonaqueous electrolyte.

[0011] Furthermore, the nonaqueous rechargeable battery of this invention makes it a desirable mode to mix and use the lithium content multiple oxide A and the lithium content multiple oxide B with the mean particle diameter smaller than the mean particle diameter of the aggregated particle of said multiple oxide A at least as positive active material, when the above-mentioned lithium content multiple oxide is set to A.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of implementation of invention explains this invention more concretely. the lithium content multiple oxide of this invention -- general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{nickel}_{(1-x-y+\delta)} / 2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)} / 2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -- It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- It is the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated particle, and is characterized by for the mean particle diameter of the primary particle being 0.3-3 micrometers, and the mean particle diameter of an aggregated particle being 5-20 micrometers.

[0013] That is, the lithium content multiple oxide of this invention is a multiple oxide of the presentation range restricted very much centering on the presentation to which nickel and Mn are contained as a configuration element at least, and the quantitative ratio of nickel and Mn is set to 1:1.

[0014] In this invention, it is based on the following reasons that only the above limited presentation range is chosen. Namely, it sets to the lithium content multiple oxide of the shape of a layer which has nickel and Mn. It is based on the presentation expressed with general

formula  $\text{LiNi}_1 / 2\text{Mn}_1$  from which the quantitative ratio of nickel and Mn is set to 1:1 / 2O<sub>2</sub>. nickel and Mn are permuted by Li every  $[2 / x]$ , respectively, and, only in  $\delta/2$  and  $-\delta/2$ , the quantitative ratio of nickel and Mn shifts from one half, respectively. the quantitative ratio of Li --  $\alpha$  -- width of face -- having -- and nickel and Mn -- respectively -- every  $[2 / y]$  -- Element M (however, M -- Mg --) The presentation permuted by one or more sorts of elements chosen from Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn, that is, general --  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta} / 2\text{Mn}_{1-x-y-\delta} / 2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -- It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- a presentation -- the range -- setting -- The crystal structure is stabilized and it is because the multiple oxide excellent in the reversibility of the charge and discharge in the potential field of the 4V neighborhood or the endurance over a charge-and-discharge cycle is obtained.

[0015] This is considered to be because for migration of Mn under crystal to be controlled in the case of the dope of Li in that the average valence of Mn in a multiple oxide takes the value near the tetravalence (about 3.3 – tetravalence), and charge and discharge, and a dedope.

[0016] Moreover, it turned out that the conductivity of a compound improves and the load characteristic at the time of high current discharge improves by  $y > 0$  when it contains Co at least as an element M.

[0017] According to a still more detailed presentation examination, it also turned out that the stability of a compound improves [ near the presentation to which the quantitative ratio of nickel, Mn, and M is set to 1:1:1, i.e., the presentation expressed with general formula  $\text{LiNi}_1/3\text{Mn}_1/3\text{M}_1 / 3\text{O}_2$ , ].

[0018] True density serves as 4.55 – 4.95 g/cm<sup>3</sup> and a big value, and the multiple oxide of this invention serves as an ingredient which has high volume energy density. Although the true density of the multiple oxide which contains Mn in the fixed range changes with the presentations a lot, structure is stabilized in the above-mentioned narrow presentation range, and since a single phase becomes is easy to be formed, it is considered to become a value near the true density of  $\text{LiCoO}_2$ . Especially, the value becomes large at the time of the presentation near stoichiometry, and a three or more about 4.7 g/cm high density multiple oxide is obtained in  $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ .

[0019] above-mentioned general formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta} / 2\text{Mn}_{1-x-y-\delta} / 2\text{MyO}_2$  [-- however It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . -- It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). one or more sorts of elements chosen from the group which M becomes from Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn --] -- setting -- It needs that the quantitative ratio of nickel and Mn is 1:1 fundamentally, and only a value with the as small gap ( $\delta/2$ ) from a median as  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  is permitted. However, in [ presentation ]  $0.2 < y \leq 0.4$ , since the stability of the crystal structure becomes higher and a single phase becomes is easy to be formed, even if the above-mentioned gap becomes large, the target multiple oxide can be obtained. For this reason, in the above-mentioned general formula, fundamentally, with  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ , although the range which  $\delta$  can take is narrow, it may extend the value of  $\delta$  to the range of  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  in [ presentation ]  $0.2 < y \leq 0.4$ .

[0020] Here, the upper limit of y was set to 0.4 because it would become easy to produce problems -- an unusual appearance is formed into the multiple oxide made into the purpose, and the stability of a compound is spoiled -- if the presentation of permutations of  $y > 0.4$ , i.e., the amount in Element M, increased more than 0.4.

[0021] Moreover, it is what the primary particle condensed and formed the aggregated particle as a gestalt of the multiple oxide which has the above-mentioned presentation, and the multiple oxide whose mean particle diameter of an aggregated particle the mean particle diameter of the primary particle is 0.3–3 micrometers, and is 5–20 micrometers is chosen. In what the primary particle condensed and formed the aggregated particle, this is because the reactivity and the

restoration nature of a multiple oxide in charge and discharge can be raised, by setting mean particle diameter of a primary particle to 0.3-3 micrometers, by being able to raise the reactivity in charge and discharge, being able to raise the load characteristic of a cell, and setting mean particle diameter of an aggregated particle to 5-20 micrometers, can raise the restoration nature of a multiple oxide and can high-capacity-ize an electrode.

[0022] Furthermore, as for the BET specific surface area of the above-mentioned multiple oxide, it is desirable that it is in the range of 0.3-2m<sup>2</sup>/g. the electrode when that whose BET specific surface area of this is more than 0.3m<sup>2</sup>/g having been excellent in reactivity, and forming an electrode, since what is below 2m<sup>2</sup>/g has the large consistency of the particle itself -- a mixture -- it is because a consistency can be enlarged.

[0023] The lithium content multiple oxide of the shape of particle mentioned above can supply the inside of an alkali water solution to the water solution which dissolved the salt of nickel and Mn or nickel and Mn, and Element M, can compound nickel and Mn or nickel and Mn, and the coprecipitation hydroxide of Element M, can calcinate this with a lithium compound, and can obtain it by grinding and sifting out mechanically the multiple oxide compounded further if needed. As for baking, it is desirable to perform oxygen, such as inside of air or oxygen gas, in the ambient atmosphere included more than 10 volume %, burning temperature is about 700 degrees C - 1100 degrees C, and, as for firing time, considering as 1 - 24 hours is common. Moreover, if preheating is performed for about 0.5 to 30 hours at temperature (about 250-850 degrees C) lower than burning temperature and it is made to perform the above-mentioned baking processing before the above-mentioned baking processing further, since homogenization of a multiple oxide is promoted, it is desirable. Here, the diameter of a primary particle of a multiple oxide can be controlled by adjusting the temperature of preheating or baking, and its processing time, and can control the diameter of an aggregated particle by extent of mechanical grinding, and sieving.

[0024] By using the lithium content multiple oxide described above as positive active material, as it is the following, a nonaqueous rechargeable battery is produced.

[0025] the positive electrode which added binders, such as polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride, was mixed with electric conduction assistants, such as a scale-like graphite and acetylene black, for example, and was obtained when the above-mentioned multiple oxide took the positive electrode -- it applies to the base which serves as the operation as a charge collector, using a mixture as a Plastic solid, and what was united with the base is used. As a base, the network of metals, such as aluminum, stainless steel, titanium, and copper, a punching metal, an expanded metal, form metal, a metallic foil, etc. can be used here, for example.

[0026] In addition, although the above-mentioned lithium content multiple oxide can be independently used as positive active material, by mixing and using the above-mentioned lithium content multiple oxide and a lithium content multiple oxide with mean particle diameter smaller than this, its restoration nature of an active material can improve further, and it can raise the capacity of an electrode. as for this, the small lithium content multiple oxide of mean particle diameter enters the opening between the particles of the lithium content multiple oxide of this invention -- a positive electrode -- it is because the consistency of a mixture becomes large.

[0027] When a lithium content multiple oxide with the small mean particle diameter which sets to A, is mixed and uses the lithium content multiple oxide of this invention is set to B, it is desirable to make mean particle diameter of the lithium content multiple oxide B or less [ of the mean particle diameter of the aggregated particle of the lithium content multiple oxide A ] into 3/5. When the mean particle diameter of B is larger than said value (i.e., when the difference of the mean particle diameter of A and B is small), the effectiveness mentioned above becomes small and the difference with the case where A is used independently decreases. Moreover, if the lower limit of the mean particle diameter of B is considered to be about 0.1 micrometers and becomes small from this, the effectiveness the property as an active material falls and carries out [ effectiveness ] mixed use will stop being able to produce it easily. In addition, the mean particle diameter of Above B means the average of the particle diameter of an aggregated particle, when a primary particle condenses the average of the particle diameter when B is a

primary particle, and forming an aggregated particle. Moreover, since it is the same as that of A, it is desirable that it is the multiple oxide with which the primary particle also condensed B and it formed the aggregated particle.

[0028] The lithium content multiple oxide B may be the same presentation as the lithium content multiple oxide A, and may be a different presentation. When a presentation differs from A, the multiple oxide expressed with general formula  $\text{Li}_{1+a+b}\text{R}_{1-a}\text{O}_2$  [however, one or more sorts of elements chosen from the group which it is  $0 \leq a \leq 0.05$  and  $-0.05 \leq a+b \leq 0.05$ , and R becomes from Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, aluminum, germanium, and Sn] can be used preferably. Especially, when R contains Co at least, the conductivity of the electrode using the lithium content multiple oxide A which is inferior to conductivity compared with  $\text{LiCoO}_2$  can be raised.

[0029] As for the rate of the lithium content multiple oxide B, it is desirable to consider as 10 - 40 % of the weight in positive active material. When fewer than this, the difference with the case where the lithium content multiple oxide A is used independently decreases, and when [ than this ] more, it is for the effectiveness to decrease that there are few rates of the lithium content multiple oxide A.

[0030] As an active material of the above-mentioned positive electrode and the negative electrode made to counter, alloys of the element in which alloying with a lithium is possible, or these elements, such as lithium alloys, such as a lithium or a Li-aluminum alloy, a Li-Pb alloy, a Li-In alloy, and a Li-Ga alloy, and Si, Sn, a Mg-Si alloy, are usually mentioned. Furthermore, carbonaceous ingredients, such as a graphite besides oxide system ingredients, such as Sn oxide, Si oxide, and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , and fibrous carbon, a lithium content compound nitride, etc. can be used. Moreover, what compound-ized two or more above-mentioned ingredients can also be used as an active material. In addition, it is produced by the same approach as the case of the above-mentioned positive electrode also about a negative electrode.

[0031] As a quantitative ratio of the active material in the above-mentioned positive electrode and a negative electrode, although it changes also with classes of negative-electrode active material, generally the property of positive active material can be well used by making it positive active material / negative-electrode active material = 1.5-3.5 (mass ratio).

[0032] As nonaqueous electrolyte in the nonaqueous rechargeable battery of this invention, the polymer electrolyte, the liquefied electrolyte, i.e., the electrolytic solution, of an organic solvent system made to dissolve an electrolyte in an organic solvent, which made said electrolytic solution hold in a polymer can be used. Although especially the organic solvent contained in the electrolytic solution or a polymer electrolyte is not limited, it is desirable that chain-like ester is included from the point of a load characteristic. As such chain-like ester, organic solvents, such as carbonate of the shape of a chain represented by dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, and ethyl acetate, pro pyrone acid methyl, are mentioned, for example. These chain-like ester may be independent, or two or more sorts may be mixed and used for it, for an improvement of a low-temperature property, it is desirable that the above-mentioned chain-like ester occupies more than 50 volume % in [ all ] an organic solvent, and it is especially desirable that especially chain-like ester occupies more than 65 volume % in [ all ] an organic solvent.

[0033] However, as an organic solvent, in order to aim at improvement in discharge capacity rather than it constitutes only from above-mentioned chain-like ester, it is desirable to mix and use ester with high (inductivity: 30 or more) inductivity for the above-mentioned chain-like ester. As an example of such ester, the annular carbonate represented by ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, an ethylene glycol aprotic, etc. are mentioned, for example, and the ester of cyclic structures, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, is especially desirable.

[0034] As for especially the ester with such a high dielectric constant, it is desirable to contain more than 20 volume % more than all 10 volume [ in an organic solvent ] % from the point of discharge capacity. Moreover, from the point of a load characteristic, below 40 volume % is desirable and below 30 volume % is more desirable.

[0035] Moreover, as a solvent which can be used together in addition to ester with the above-mentioned high dielectric constant, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, a 2-



methyl-tetrahydrofuran, diethylether, etc. are mentioned, for example. In addition, an amine imide series organic solvent, \*\* sulfur or a fluorine-containing organic solvent, etc. can be used.

[0036] As an electrolyte dissolved in an organic solvent, for example  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) etc. — independent — or two or more sorts are mixed and it is used.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ , etc. from which a good charge-and-discharge property is acquired especially are used preferably. Although especially the concentration of the electrolyte in the electrolytic solution is not limited, 0.3 – 1.7 mol/dm<sup>3</sup>, especially its about three 0.4 – 1.5 mol/dm are desirable.

[0037] Moreover, in order to raise the safety and storage property of a cell, nonaqueous electrolyte may be made to contain an aromatic compound. As an aromatic compound, the benzens which has alkyl groups, such as cyclohexylbenzene and t-butylbenzene, a biphenyl, or fluorobenzenes are used preferably.

[0038] What reinforcement comes out enough and can moreover hold many electrolytic solutions as a separator is good, from such a viewpoint, it is 5–50 micrometers in thickness, and microporous films, nonwoven fabrics, etc. made from polyolefine, such as a copolymer of the product made from polypropylene, the product made from polyethylene, a propylene, and ethylene, are used preferably. Since especially the cell using the multiple oxide positive electrode of this invention although the property of a cell tended to deteriorate in a charge-and-discharge cycle, elevated-temperature storage, etc. and safety also fell when 5–20 micrometers and a thin separator were used is excellent in stability and safety, even if it uses such a thin separator, it can be stabilized, and can operate a cell.

[0039]

[Example] The example of this invention is explained below. However, this invention is not limited only to those examples. In addition, in the following examples, the particle diameter of a primary particle is measured based on a 10,000 times as many scanning electron microscope photograph as this, and the particle diameter of an aggregated particle is MICROTRAC by the micro truck company. It measured with the laser diffraction type particle-size-distribution measuring method using HRA (Model:9320-X100). Moreover, the BET specific surface area was measured using the Micromeritics BET adsorption method type specific-surface-area meter ASAP2000.

[0040] (Example 1) The coprecipitation hydroxide which contains Mn by nickel and 1:1 was compounded, adding and strong-stirring a sodium-hydroxide water solution and aqueous ammonia in the water solution which contains a nickel sulfate and a manganese sulfate by the mole ratio 1:1. After having carried out weighing capacity of the 0.198-mol  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  to the 0.2 mols of the above-mentioned coprecipitation hydroxides, having mixed with them, after drying this, distributing the mixture by ethanol and making it the shape of a slurry, the mixture which was mixed for 40 minutes using the planet ball mill, was further dried at the room temperature and was mixed by homogeneity was adjusted. Subsequently, by putting this mixture into the crucible made from an alumina, heating to 700 degrees C in the air current of the flow rate for 1 dm<sup>3</sup>/, and holding at that temperature for 2 hours, by performing preheating, carrying out a temperature up to 900 more degrees C, and calcinating for 12 hours, the mixture was made to react and it considered as the multiple oxide. By grinding the compound multiple oxide and sifting out further, it was expressed with general formula  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , and the lithium content multiple oxide of mean-particle-diameter:1micrometer of a primary particle, mean-particle-diameter:10micrometer of an aggregated particle, and BET specific surface area:0.9m<sup>2</sup>/g was obtained.

[0041] (Example 2) Except having made burning temperature into 1000 degrees C, and having made firing time into 20 hours, like the example 1, it was expressed with general formula  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , and the lithium content multiple oxide of mean-particle-diameter:3micrometer of a primary particle, mean-particle-diameter:10micrometer of an aggregated particle, and BET specific surface area:0.7m<sup>2</sup>/g was obtained.

[0042] (Examples 3–6 and examples 1–3 of a comparison) The lithium content multiple oxide shown in Table 1 was obtained by changing burning temperature and firing time, compounding a multiple oxide, grinding the compound multiple oxide, and sifting out further. In addition, in the

example 5, the hydroxide which contains Co at a rate of nickel, Mn, and 1:1:1 was used by the example 6 using the hydroxide which contains Co at a rate of nickel, Mn, and 5:5:2 as a coprecipitation hydroxide.

[0043] (Example 4 of a comparison) With the conventional method,  $\text{LiCoO}_2$  of mean-particle-diameter: 0.7 micrometer of a primary particle, mean-particle-diameter: 7 micrometer of an aggregated particle, and BET specific surface area: 0.6  $\text{m}^2/\text{g}$  was obtained.

[0044] (Example 5 of a comparison) With the conventional method,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  of mean-particle-diameter: 1 micrometer of a primary particle, mean-particle-diameter: 12 micrometer of an aggregated particle, and BET specific surface area: 1.8  $\text{m}^2/\text{g}$  was obtained.

[0045]

[Table 1]

	組 成	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	合剤密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
		一次粒子	二次粒子		
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	1	10	0.9	3.0
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	3	10	0.7	3.0
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.8	7	1.3	3.0
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.7	6	1.7	2.9
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	1	8	0.6	3.0
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	1	10	0.9	3.0
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	1	3	0.9	2.5
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.7	4	2.1	2.6
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.2	7	2.8	2.5
比較例 4	$\text{LiCoO}_2$	0.7	7	0.6	3.2
比較例 5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	1	12	1.8	2.6

[0046] The nonaqueous rechargeable battery was produced using the lithium content multiple oxide of the above-mentioned examples 1-6 and the examples 1-5 of a comparison as positive active material. 94 weight sections and the carbon black 3 weight section were blended the lithium content multiple oxide dryly, in addition, the N-methyl-2-pyrrolidone was added further, it fully mixed, and the paste was prepared so that polyvinylidene fluoride might serve as 3 weight sections in the binder solution which dissolved polyvinylidene fluoride in this at the N-methyl-2-pyrrolidone. This coating was applied to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers at homogeneity, after drying, pressing was carried out with the roller press machine, it judged in 280mmx38mm magnitude, and the band-like positive electrode whose thickness is about 170 micrometers was produced. Moreover, the weight of the binder layer of each produced positive electrode was measured, and the consistency of the mixture calculated from this value was collectively shown in Table 1.

[0047] So that more clearly than Table 1 the lithium content multiple oxide of examples 1-6 General formula  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y+\delta}/2\text{Mn}_{1-x-y-\delta}/2\text{MyO}_2$  [It corrects. It is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ , and  $0 \leq y \leq 0.4$ . - It is  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (at however, the time of  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (at however, the time of  $0.2 < y \leq 0.4$ ). M -- Mg -- Ti -- Cr -- Fe -- Co -- Cu -- Zn -- aluminum -- germanium -- Sn -- from -- becoming -- a group -- from -- choosing -- having had -- one -- a sort -- more than -- an element --] -- expressing -- having -- a presentation -- the range -- it is -- By being within the limits which is 0.3-3 micrometers whose mean particle diameter of a primary particle and an aggregated particle it is the multiple oxide which the primary particle condensed and formed the aggregated particle, and is the generic claims of this invention, respectively, and 5-20 micrometers the mixture when

constituting a positive electrode -- the consistency was able to turn into a consistency almost comparable as LiCoO<sub>2</sub> of the example 4 of a comparison currently conventionally used widely, and was able to raise restoration nature. On the other hand, even if it had the above-mentioned presentation, the lithium content multiple oxide of the examples 1-3 of a comparison with which either of the mean particle diameter of a primary particle and an aggregated particle deviated from the generic claim of this invention had the low consistency of a mixture, and only restoration nature comparable as LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> of the example 5 of a comparison was obtained.

[0048] Next, the paste which mixed the natural-graphite 92 weight section, the low crystallinity carbon 3 weight section, and the polyvinylidene fluoride 5 weight section was applied to both sides of copper foil with a thickness of 10 micrometers at homogeneity, after drying, pressing was carried out with the roller press machine, it judged in 310mmx41mm magnitude, and the band-like negative electrode whose thickness is about 165 micrometers was produced.

[0049] After having arranged the separator which consists of a microporous polyethylene film with a thickness of 20 micrometers between the above-mentioned band-like positive electrode and a band-like negative electrode, winding around it spirally and considering as an electrode object between, it inserted into the closed-end cylinder-like cell case with an outer diameter [ of 14mm ], and a height of 51.5mm, and welding of a positive-electrode lead object and a negative-electrode lead object was performed. Then, the nonaqueous electrolyte which comes to carry out the 1.2 mol/l dissolution of LiPF<sub>6</sub> was poured into the mixed solvent of the volume ratio 1:2 of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate three times 1.7cm into the cell case. The mass ratio (positive active material / negative-electrode active material) of the active material of the above-mentioned positive electrode and a negative electrode was set to 1.9 with the electrode object which used the lithium content multiple oxide of an example 1.

[0050] Opening of the above-mentioned cell case was obturated according to the conventional method, the nonaqueous rechargeable battery of a cartridge was produced, and discharge capacity was measured. Under the 20-degree C environment, after charging to 4.2V by 600mA constant current, it charged with the constant voltage control, and it charged so that the sum total time amount of charge might turn into 2.5 hours, and the discharge capacity when discharging to 3.0V by 120mA constant current was measured. This result was shown in Table 2.

[0051]

[Table 2]

活物質	放電容量 (mA h)
実施例 1	6 0 2
実施例 2	6 0 1
実施例 3	6 0 2
実施例 4	5 8 6
実施例 5	6 0 4
実施例 6	6 0 4
比較例 1	4 8 3
比較例 2	4 9 3
比較例 3	4 2 2
比較例 4	6 2 0
比較例 5	5 1 0

[0052] the cell using the lithium content multiple oxide of examples 1-6 -- a positive electrode -- a big discharge capacity was shown like the cell of the example 4 of a comparison using LiCoO<sub>2</sub> according to the pack density of a mixture being high. On the other hand, since the cell using the lithium content multiple oxide of the examples 1-3 of a comparison had the low

restoration nature of an active material, only a low discharge capacity was obtained like the cell of the example 5 of a comparison using LiMn 2O<sub>4</sub>.

[0053] Moreover, about the cell using the lithium content multiple oxide of an example 1, an example 6, the example 4 of a comparison, and the example 5 of a comparison, the charge-and-discharge cycle by discharge to 3.0V was performed under the temperature of 20 degrees C by charge on the same conditions as the above, and 600mA constant current, and the cycle property of a room temperature was evaluated by the rate [capacity maintenance (%)] of the discharge capacity after 100 cycles. Furthermore, in order to investigate the cycle property in an elevated temperature, the above-mentioned cycle trial was performed also under the temperature of 60 degrees C, and the cycle property of the elevated temperature in [capacity maintenance (%)] comparatively of the discharge capacity after 20 cycles was evaluated.

[0054] Furthermore, it is the following, and the storage property was made and evaluated. After performing a charge-and-discharge cycle 5 times on the same charge-and-discharge conditions as measurement of the above-mentioned cycle property, the cell was charged on the above-mentioned charge conditions, and it stored for 20 days under the temperature of 60 degrees C. the capacity which discharges on the above-mentioned conditions after this storage, and remains after the storage to the capacity before storage -- [capacity maintenance (%)] was measured comparatively. the capacity after storage of as opposed to [ to after measurement ] the capacity before 1 cycle deed and storage for a charge-and-discharge cycle -- [capacity recovery (%)] was measured comparatively. The above-mentioned capacity maintenance and capacity recovery were comparatively alike, and the storage property in an elevated temperature was evaluated. These results were shown in Table 3.

[0055]

[Table 3]

活物質	サイクル特性／容量維持 (%)		貯蔵特性	
	20℃	60℃	容量維持 (%)	容量回復 (%)
実施例 1	93	98	88	99
実施例 6	95	98	87	99
比較例 4	90	94	80	94
比較例 5	75	92	72	82

[0056] The cell which was excellent in the cycle property and the storage property by using the lithium content multiple oxide of an example 1 and an example 6 for a positive electrode has been constituted so that more clearly than Table 3, but when LiCoO<sub>2</sub> and LiMn 2O<sub>4</sub> were used, the cycle property and the storage property were inferior to the lithium content multiple oxide of this invention. The following experiments were conducted in order to investigate this cause. The positive electrode using the lithium content multiple oxide of an example 1, the example 4 of a comparison, and the example 5 of a comparison was cut off in diameter of 15mm in argon atmosphere, and it was immersed in the 5ml electrolytic solution, and held for five days at 60 degrees C. In this way, ICP spectral analysis was performed to the obtained electrolytic solution, and the quantum of the concentration of Mn and Co which were eluted in the electrolytic solution was carried out. The value which converted the elution volume into per 1g of multiple oxides was shown in Table 4.

[0057]

[Table 4]

	複合酸化物 1 g あたりの溶出量 (μg)	
	Mn	Co
実施例 1	4.9	—
比較例 4	—	18.7
比較例 5	35.7	—

[0058] Even when the lithium content multiple oxide of an example 1 had the small elution volume of Mn a single figure and was stored at an elevated temperature rather than LiMn 2O<sub>4</sub> of the example 5 of a comparison, it turned out that the dissolution of Mn to the electrolytic solution is fully controlled. There are few Mn elution volumes of an example 1 than Co elution volume of LiCoO<sub>2</sub> of the example 4 of a comparison, and it turns out that it is the ingredient excellent in the endurance in an elevated temperature. Although it is known that degradation of capacity is remarkable when the dissolution of Mn took place and the charge-and-discharge cycle was carried out at the elevated temperature, or when it stores at an elevated temperature if LiMn 2O<sub>4</sub> becomes an elevated temperature, the result of Table 4 has supported it. On the other hand, although LiCoO<sub>2</sub> is the ingredient which such a problem cannot produce easily, be [ the lithium content multiple oxide of this invention / the ingredient which was further superior to this LiCoO<sub>2</sub> ] is clear.

[0059] (Example 7) It ground and the lithium content multiple oxide compounded in the example 1 was sifted out until the average value of the diameter of an aggregated particle was set to 5 micrometers, and the lithium content multiple oxide B was obtained. Subsequently, it was expressed with general formula LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, the lithium content multiple oxide A of an example 1 and the above-mentioned lithium content multiple oxide B which are mean-particle-diameter:1micrometer of a primary particle, mean-particle-diameter:10micrometer of an aggregated particle, and BET specific surface area:0.9m<sup>2</sup>/g were mixed by the weight ratio of 60:40, and the same nonaqueous rechargeable battery as the above was produced by using this as positive active material.

[0060] (Example 8) The nonaqueous rechargeable battery was produced like the example 7 except having set mean particle diameter of the aggregated particle of the lithium content multiple oxide B to 3 micrometers.

[0061] (Example 9) The nonaqueous rechargeable battery was produced like the example 8 except having set the weight ratio of the lithium content multiple oxide A and the lithium content multiple oxide B to 80:20.

[0062] (Example 10) The nonaqueous rechargeable battery was produced like the example 8 except having set the weight ratio of the lithium content multiple oxide A and the lithium content multiple oxide B to 95:5.

[0063] (Example 11) The nonaqueous rechargeable battery was produced like the example 7 except having set mean particle diameter of the aggregated particle of the lithium content multiple oxide B to 7 micrometers.

[0064] the above-mentioned examples 7-11 -- the above-mentioned -- the same -- carrying out -- the positive electrode before a cell assembly -- the consistency of a mixture and discharge capacity of a nonaqueous rechargeable battery were measured. The result was combined with the result of an example 1, and was shown in Table 5. the nonaqueous rechargeable battery of the examples 7-9 which were mixed with the lithium content multiple oxide B which has 3/5 or less mean particle diameter of the mean particle diameter of the aggregated particle, and used the lithium content multiple oxide A of this invention so that more clearly than this -- a positive electrode -- the consistency of a mixture was able to become large, the restoration nature of an active material was able to improve, and the discharge capacity of a cell was able to be made to increase a positive electrode comparable as the example 1 which used the lithium content multiple oxide A independently in the nonaqueous rechargeable battery of the example 11 which changes neither the example 10 with few the mixed rate, nor the mean particle diameter of the lithium content multiple oxide B so much to the lithium content multiple oxide A although the mean particle diameter of the lithium content multiple oxide B is small enough on the other hand -- a mixture -- becoming a consistency and discharge capacity, the effectiveness by mixing of an active material did not become clear.

[0065]

[Table 5]

	複合酸化物Bの 平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	Bの平均粒 子径/Aの 平均粒子径	Bの割合 (重量%)	正極合剤密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	放電容量 ( $\text{mAh}$ )
実施例 1	—	—	0	3.0	602
実施例 7	5	5/10	40	3.1	620
実施例 8	3	3/10	40	3.2	633
実施例 9	3	3/10	20	3.2	635
実施例 10	3	3/10	5	3.0	605
実施例 11	7	7/10	40	3.0	602

[0066]

[Effect of the Invention] As explained above, by this invention, restoration nature is high and the nonaqueous rechargeable battery excellent in cycle endurance and the keeping under an elevated temperature can be offered by high capacity by using the lithium content multiple oxide excellent in the cycle endurance under an elevated temperature, or the stability at the time of elevated-temperature storage. Furthermore, since the lithium multiple oxide used by this invention is using Mn and nickel abundant in resource, and cheap as main configuration elements compared with Co, it also fits mass production method and can contribute also to the cost reduction of a cell.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-221236  
(P2003-221236A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-338430 (P2002-338430)

(22) 出願日 平成14年11月21日 (2002. 11. 21)

(31) 優先権主張番号 特願2001-357729 (P2001-357729)

(32) 優先日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005810  
日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 内富 和孝  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 上田 篤司  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 100080193  
弁理士 杉浦 康昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 層状の結晶構造が安定化され、充填性が高く、高温下でのサイクル耐久性や高温貯蔵時の安定性に優れたリチウム含有複合酸化物を用いることにより、高容量で、サイクル耐久性および高温下での貯蔵性に優れた非水二次電池を実現する。

【解決手段】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni$ 

$(1-x-y+\delta)/2 Mn(1-x-y-\delta)/2 MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素] で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その一次粒子の平均粒子径が  $0.3 \sim 3 \mu m$  であり、二次粒子の平均粒子径が  $5 \sim 20 \mu m$  であるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$ 

〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき）または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき）であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素〕で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その一次粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu m$ であり、二次粒子の平均粒子径が $5 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項2】 前記一般式において、 $y > 0$ であり、Mが少なくともCoを含む1種以上の元素であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項3】 BET比表面積が $0.3 \sim 2 m^2/g$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項4】 リチウム含有複合酸化物を活性物質とする正極および負極と非水電解質を備えた非水二次電池であって、上記複合酸化物が、一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき）または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき）であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素〕で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その一次粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu m$ であり、二次粒子の平均粒子径が $5 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項5】 前記一般式において、 $y > 0$ であり、Mが少なくともCoを含む1種以上の元素であることを特徴とする請求項4に記載の非水二次電池。

【請求項6】 リチウム含有複合酸化物のBET比表面積が $0.3 \sim 2 m^2/g$ であることを特徴とする請求項4または5に記載の非水二次電池。

【請求項7】 リチウム含有複合酸化物を活性物質とする正極および負極と非水電解質を備えた非水二次電池であって、上記複合酸化物として、少なくとも、一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき）または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき）であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn

からなる群から選択された1種以上の元素〕で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その二次粒子の平均粒子径が $5 \sim 20 \mu m$ であるリチウム含有複合酸化物Aと、前記複合酸化物Aの二次粒子の平均粒子径よりも小さい平均粒子径を有するリチウム含有複合酸化物Bとを混合して用いたことを特徴とする非水二次電池。

【請求項8】 リチウム含有複合酸化物Bの割合が、正極活性物質全体の $10 \sim 40$ 重量%であることを特徴とする請求項7に記載の非水二次電池。

【請求項9】 リチウム含有複合酸化物Bの平均粒子径が、リチウム含有複合酸化物Aの二次粒子の平均粒子径の $3/5$ 以下であることを特徴とする請求項7または8に記載の非水二次電池。

【請求項10】 リチウム含有複合酸化物Bが、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項11】 リチウム含有複合酸化物Bが、リチウム含有複合酸化物Aと同一組成であるか、または一般式  $Li_{1+a+b}R_{1-a}O_2$ 〔ただし、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq a + b \leq 0.05$ であって、RはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素〕で表されることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池の正極活性物質などに利用可能なリチウム含有複合酸化物と、それを正極に用いることにより、高温でのサイクル特性や保存特性を改善した非水二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池としては、正極材料として $LiCoO_2$ を用い、負極活性物質として炭素系材料を用いた非水二次電池が商品化されている。上記非水二次電池はエネルギー密度が高く、小型、軽量化が図れることから、ポータブル電子機器の電源として注目されている。この非水二次電池の正極材料として使用されている $LiCoO_2$ は、製造が容易でありかつ取り扱いが容易なことから、好適な活性物質として多用されている。しかしながら、 $LiCoO_2$ は希少金属であるCoを原料として製造されるために、今後資源不足が深刻化すると予想される。さらに、Coは高価であり、価格変動も大きいので、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれている。

【0003】上記理由に鑑み、構成元素の価格が安価



で、供給が安定しているMnを構成元素としたリチウムマンガン酸化物系の複合酸化物材料が有望視されている。その中でも、Liに対して4V付近の電圧領域で充放電が可能であるスピネル型構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や、層状の $\text{LiMnO}_2$ に関する研究が盛んに行われており、特に、上記 $\text{LiMnO}_2$ のMnの一部をNiやCo、Alなどで置換したリチウム含有複合酸化物が、 $\text{LiCoO}_2$ に代わる材料として期待されている(特許文献1~3参照)。

【0004】

【特許文献1】特開平8-37007号公報(段落番号0027-0029)

【特許文献2】特開平11-25957号公報(段落番号0003-0008)

【特許文献3】特開2000-223122号公報(段落番号0002-0009)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、本発明者らが上記 $\text{LiMnO}_2$ のMnの一部をNiやCoなどで置換した複合酸化物について詳細な検討を行った結果、化合物の組成、特に、Liとその他金属元素との量比や、置換元素の種類や量比、および複合酸化物が形成されるまでの合成過程などにより、その構造や特性などの物性が顕著に変化することをつきとめた。

【0006】特に、Niによる置換を行った場合は、MnとNiとの量比、およびこれら元素とそれ以外の置換元素との量比により、合成される複合酸化物の物性が大きく変化し、MnとNiとの量比をほぼ1:1とし、MnおよびNiとそれ以外の置換元素との量比を一定範囲としなければ均質で特性の優れた化合物が得られないこと、Mnおよびその他置換元素とLiとの量比により複合酸化物の真密度が大きく変動することなどが明らかとなった。

【0007】さらに、上記リチウム含有複合酸化物の粒子形態によって、電池の特性が大きく影響されることもわかった。

【0008】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果なされたものであり、限られた組成範囲の層状構造を有する複合酸化物で、かつ、特定の粒子形態を有するリチウム含有複合酸化物を正極の活物質として用いることにより、高容量で充放電サイクルに対する耐久性に優れ、高温下での貯蔵性が優れた非水二次電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし $0 \leq y \leq 0.2$ のとき)または $-0.24 \leq \delta \leq$

$0.24$  (ただし $0.2 < y \leq 0.4$ のとき)であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その一次粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒子径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0010】また本発明の非水二次電池は、上記リチウム含有複合酸化物を活物質とする正極および負極と非水電解質を備えたことを特徴とする。

【0011】さらに本発明の非水二次電池は、上記リチウム含有複合酸化物をAとしたときに、正極活物質として、少なくとも、リチウム含有複合酸化物Aと、その平均粒子径が前記複合酸化物Aの二次粒子の平均粒子径よりも小さいリチウム含有複合酸化物Bとを混合して用いることを好ましい態様とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし $0 \leq y \leq 0.2$ のとき)または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし $0.2 < y \leq 0.4$ のとき)であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]で表され、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であり、その一次粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒子径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0013】すなわち、本発明のリチウム含有複合酸化物は、少なくともNiとMnを構成元素として含有し、かつ、NiとMnの量比が1:1となる組成を中心とした、ごく限られた組成範囲の複合酸化物である。

【0014】本発明において、上記のような限られた組成範囲のみが選択されるのは以下の理由による。すなわち、NiおよびMnを有する層状のリチウム含有複合酸化物においては、NiとMnの量比が1:1となる一般式 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ で表される組成を基本として、NiおよびMnがそれぞれ $x/2$ ずつLiで置換され、NiとMnの量比が $1/2$ からそれぞれ $\delta/2$ および $-\delta/2$ だけずれ、Liの量比が $\alpha$ だけ幅を有し、かつ、NiおよびMnが、それぞれ $y/2$ ずつ元素M (ただしMはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snより選択される1種以上の元素)で置換された組成、すなわち、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq$

0.4であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成範囲において、その結晶構造が安定化され、4V付近の電位領域での充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れた複合酸化物が得られることによる。

【0015】これは、複合酸化物中のMnの平均価数が4価近傍の値(およそ3.3~4価)をとること、充放電でのLiのドーピングおよび脱ドーピングの際に、結晶中のMnの移動が抑制されることなどによると思われる。

【0016】また、 $y > 0$ で、元素Mとして少なくともCoを含有する場合は、化合物の導電性が向上し、大電流放電時の負荷特性が向上することがわかった。

【0017】さらに詳細な組成検討によれば、Ni、MnおよびMの量比が1:1:1となる組成、すなわち一般式  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_2$  で表される組成の近傍において、化合物の安定性が向上することもわかった。

【0018】本発明の複合酸化物は、真密度が4.55~4.95 g/cm<sup>3</sup>と大きな値となり、高い体積エネルギー密度を有する材料となる。Mnを一定範囲で含む複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、上記の狭い組成範囲において構造が安定化され、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{LiCoO}_2$ の真密度に近い値となるものと考えられる。特に、化学量論比に近い組成のときにその値は大きくなり、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ において、およそ4.7 g/cm<sup>3</sup>以上の高密度複合酸化物が得られる。

【0019】上記一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし  $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし  $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]において、NiとMnの量比は基本的には1:1であることを必要とし、中央値からのずれ( $\delta/2$ )は、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ と小さい値しか許容されない。ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、単一相が形成されやすくなるため、上記ずれが大きくなっても目的とする複合酸化物を得ることができる。このため、上記一般式において、 $\delta$ のとり得る範囲は、基本的には $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ と狭いのであるが、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲では、 $\delta$ の値を $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ の範囲まで拡張してもよい。

【0020】ここで、 $y$ の上限値を0.4としたのは、

$y > 0.4$ の組成、すなわち元素Mでの置換量が0.4より多くなると、目的とする複合酸化物中に異相が形成され、化合物の安定性が損なわれるなどの問題を生じやすくなるからである。

【0021】また、上記組成を有する複合酸化物の形態として、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したもので、その一次粒子の平均粒子径が0.3~3  $\mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒子径が5~20  $\mu\text{m}$ である複合酸化物が選択される。これは、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものにおいて、充放電における反応性や複合酸化物の充填性を高めることができるからであり、一次粒子の平均粒子径を0.3~3  $\mu\text{m}$ とすることにより、充放電における反応性を高めて電池の負荷特性を向上させることができ、二次粒子の平均粒子径を5~20  $\mu\text{m}$ とすることにより、複合酸化物の充填性を高めて電極を高容量化することができる。

【0022】さらに、上記複合酸化物のBET比表面積は、0.3~2 m<sup>2</sup>/gの範囲にあることが望ましい。これは、BET比表面積が0.3 m<sup>2</sup>/g以上であるものは反応性に優れており、2 m<sup>2</sup>/g以下であるものは粒子自体の密度が大きいため、電極を形成したときの電極合剤密度を大きくすることができからである。

【0023】上述した粒子形態のリチウム含有複合酸化物は、例えば、NiおよびMn、またはNi、Mnおよび元素Mの塩を溶解した水溶液にアルカリ水溶液中を投入し、NiおよびMnまたはNi、Mnおよび元素Mの共沈水酸化物を合成し、これをリチウム化合物とともに焼成し、さらに必要に応じて合成された複合酸化物を機械的に粉碎およびふるい分けすることにより得ることができる。焼成は、空気中あるいは酸素ガス中など酸素を10体積%以上含む雰囲気中で行うことが望ましく、焼成温度はおよそ700℃~1100℃で、焼成時間は1~24時間とするのが一般的である。また、上記焼成処理の前に、焼成温度よりも低い温度(およそ250~850℃)で0.5~30時間程度予備加熱を行い、さらに上記焼成処理を行うようにすれば、複合酸化物の均質化が促進されるので好ましい。ここで、複合酸化物の一次粒子径は、予備加熱あるいは焼成の温度およびその処理時間を調整することにより制御することができ、二次粒子径は、機械的な粉碎の程度およびふるい分けにより制御することができる。

【0024】以上述べたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、例えば以下のようにして非水二次電池が作製される。

【0025】正極は、上記複合酸化物に、要すれば、例えば鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどのような導電助剤と、たとえばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合し、得られた正極合剤を成形体として用いるか、あるいは集電体としての作用を兼ねる基体に塗布し、基体と一体化した

ものが用いられる。ここで基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができる。

【0026】なお、上記リチウム含有複合酸化物は、単独で正極活物質として用いることができるが、上記リチウム含有複合酸化物と、これよりも平均粒子径の小さいリチウム含有複合酸化物とを混合して用いることにより、活物質の充填性が一層向上し、電極の容量を高めることができる。これは、平均粒子径の小さいリチウム含有複合酸化物が、本発明のリチウム含有複合酸化物の粒子間の空隙に入りこむことにより、正極合剤の密度が大きくなるからである。

【0027】本発明のリチウム含有複合酸化物をAとし、混合して用いる平均粒子径の小さいリチウム含有複合酸化物をBとした場合、リチウム含有複合酸化物Bの平均粒子径を、リチウム含有複合酸化物Aの二次粒子の平均粒子径の3/5以下とすることが望ましい。Bの平均粒子径が前記値より大きい場合、すなわちAとBの平均粒子径の差が小さい場合は、前述した効果が小さくなり、Aを単独で使用する場合との違いが少なくなる。また、Bの平均粒子径の下限値は、0.1  $\mu\text{m}$ 程度と考えられ、これより小さくなると、活物質としての特性が低下し、混合使用する効果が生じにくくなる。なお、上記Bの平均粒子径とは、Bが一次粒子の場合はその粒子径の平均を、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものである場合は二次粒子の粒子径の平均を意味する。また、Aと同様の理由から、Bも一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であることが望ましい。

【0028】リチウム含有複合酸化物Bは、リチウム含有複合酸化物Aと同一組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。組成がAと異なる場合は、一般式  $\text{Li}_{1+a+b}\text{R}_{1-a}\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq a+b \leq 0.05$ であって、RはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]で表される複合酸化物を好ましく用いることができる。中でも、Rが少なくともCoを含む場合は、 $\text{LiCoO}_2$ に比べて導電性に劣るリチウム含有複合酸化物Aを用いた電極の導電性を向上させることができる。

【0029】リチウム含有複合酸化物Bの割合は、正極活物質中で10~40重量%とすることが望ましい。これより少ない場合は、リチウム含有複合酸化物Aを単独で使用する場合との違いが少なくなり、これより多い場合は、リチウム含有複合酸化物Aの割合が少なくて、その効果が減少するためである。

【0030】上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常は、リチウムまたはLi-Al合金、Li-Pb合金、Li-In合金、Li-Ga合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si合金など、リチウム

との合金化が可能な元素あるいはそれら元素の合金が挙げられる。さらに、Sn酸化物、Si酸化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの酸化物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物などを用いることができる。また、上記の複数の材料を複合化したものを活物質とすることもできる。なお、負極についても、上記正極の場合と同様の方法により作製される。

【0031】上記正極と負極における活物質の量比としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、正極活物質/負極活物質=1.5~3.5(質量比)にすることにより、正極活物質の特性をうまく利用することができる。

【0032】本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質すなわち電解液や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に、低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることが好ましい。

【0033】ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上をはかるために、上記鎖状エステルに誘導率の高い(誘導率:30以上)エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルが好ましい。

【0034】そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。

【0035】また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、たとえば、1、2-ジメトキシエタン、1、3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いるこ

とができる。

【0036】有機溶媒に溶解させる電解質としては、たとえば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0037】また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンやトールエンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

【0038】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすく、安全性も低下するが、本発明の複合酸化物正極を用いた電池は安定性と安全性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

【0039】

【実施例】以下に本発明の実施例に関して説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例においては、一次粒子の粒子径は1万倍の走査電子顕微鏡写真をもとに測定し、二次粒子の粒子径は、マイクロトラック社製MICROTRAC HRA (Model: 9320-X100)を用いてレーザー回折式粒度分布測定法により測定した。また、BET比表面積は、マイクロメリティクス社製BET法式比表面積計ASAP 2000を用いて測定した。

【0040】(実施例1) 硫酸ニッケルおよび硫酸マン

ガンをモル比1:1で含有する水溶液に水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水を添加し、強攪拌しながらNiとMnを1:1で含有する共沈水酸化物を合成した。これを乾燥させた後、上記共沈水酸化物 $0.2 \text{ mol}$ と、 $0.198 \text{ mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を秤量して混合し、その混合物をエタノールで分散させてスラリー状にした後、遊星ボールミルを用いて40分間混合し、さらに室温で乾燥させて均一に混合された混合体を調整した。次いでこの混合体をアルミナ製のろつぽに入れ、 $1 \text{ dm}^3$ /分の流量の空気気流中で $700^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で2時間保持することにより予備加熱を行い、さらに $900^\circ\text{C}$ に昇温して12時間焼成することにより混合体を反応させて複合酸化物とした。合成した複合酸化物を粉碎しさらにふるい分けすることにより、一般式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表され、一次粒子の平均粒子径: $1 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒子径: $10 \mu\text{m}$ 、BET比表面積: $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ のリチウム含有複合酸化物を得た。

【0041】(実施例2) 焼成温度を $1000^\circ\text{C}$ とし、焼成時間を20時間とした以外は実施例1と同様にして、一般式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表され、一次粒子の平均粒子径: $3 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒子径: $10 \mu\text{m}$ 、BET比表面積: $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ のリチウム含有複合酸化物を得た。

【0042】(実施例3～6および比較例1～3) 焼成温度および焼成時間を変えて複合酸化物の合成を行い、合成した複合酸化物を粉碎しさらにふるい分けすることにより、表1に示すリチウム含有複合酸化物を得た。なお、実施例5では、共沈水酸化物としてNi、MnおよびCoを5:5:2の割合で含有する水酸化物を用い、実施例6では、Ni、MnおよびCoを1:1:1の割合で含有する水酸化物を用いた。

【0043】(比較例4) 従来法により、一次粒子の平均粒子径: $0.7 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒子径: $7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積: $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0044】(比較例5) 従来法により、一次粒子の平均粒子径: $1 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒子径: $12 \mu\text{m}$ 、BET比表面積: $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0045】

【表1】

	組 成	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	合剤密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
		一次粒子	二次粒子		
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	1	10	0.9	3.0
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	3	10	0.7	3.0
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.8	7	1.3	3.0
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.7	6	1.7	2.9
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	1	8	0.6	3.0
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	1	10	0.9	3.0
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	1	3	0.9	2.5
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.7	4	2.1	2.6
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.2	7	2.8	2.5
比較例 4	$\text{LiCoO}_2$	0.7	7	0.6	3.2
比較例 5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	1	12	1.8	2.6

【0046】上記実施例1～6および比較例1～5のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、非水二次電池を作製した。リチウム含有複合酸化物を94重量部とカーボンブラック3重量部を乾式混合し、これにポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解したバインダー溶液を、ポリフッ化ビニリデンが3重量部となるように加え、さらにN-メチル-2-ピロリドンを加えて十分に混合してペーストを調製した。この塗料を厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、280mm×38mmの大きさに裁断して厚みが約170 $\mu\text{m}$ の帯状正極を作製した。また、作製した各正極の合剤層の重量を測定し、この値から求めた合剤の密度を表1に併せて示した。

【0047】表1より明らかなように、実施例1～6のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/2\text{MyO}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし $0 \leq y \leq 0.2$ のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし $0.2 < y \leq 0.4$ のとき) であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成範囲にあり、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した複合酸化物であって、一次粒子および二次粒子の平均粒子径がそれぞれ本発明の請求範囲である0.3～3 $\mu\text{m}$ および5～20 $\mu\text{m}$ の範囲内であることにより、正極を構成したときの合剤密度が、従来より汎用されている比較例4の $\text{LiCoO}_2$ とほぼ同程度の密度となり、充填性を高めることができた。一方、上記組成を有していても、一次粒子および二次粒子の平均粒子径のいずれかが本発明の請求範囲を逸脱した

比較例1～3のリチウム含有複合酸化物は、合剤の密度が低く、比較例5の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同程度の充填性しか得られなかった。

【0048】次に、天然黒鉛92重量部、低結晶性カーボン3重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部を混合したペーストを厚さ10 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、310mm×41mmの大きさに裁断して厚みが約165 $\mu\text{m}$ の帯状負極を作製した。

【0049】上記帯状正極と帯状負極との間に厚さ20 $\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、渦巻状に巻回して電極体とした後、外径14mm、高さ51.5mmの有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極リード体および負極リード体の溶接を行った。その後、電池ケース内にエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/l溶解させてなる非水電解液を1.7 $\text{cm}^3$ 注入した。上記正極と負極の活物質の質量比(正極活物質/負極活物質)は、実施例1のリチウム含有複合酸化物を用いた電極体では1.9とした。

【0050】上記電池ケースの開口部を常法に従って封口して筒形の非水二次電池を作製し、放電容量の測定を行った。20℃の環境下で、600mAの定電流で4.2Vまで充電した後、定電圧方式で充電して、充電の合計時間が2.5時間となるように充電を行い、120mAの定電流で3.0Vまで放電したときの放電容量を測定した。この結果を表2に示した。

【0051】

【表2】

活物質	放電容量 (mAh)
実施例1	602
実施例2	601
実施例3	602
実施例4	586
実施例5	604
実施例6	604
比較例1	483
比較例2	493
比較例3	422
比較例4	620
比較例5	510

【0052】実施例1～6のリチウム含有複合酸化物を用いた電池は、正極合剤の充填密度が高いことにより、 $\text{LiCoO}_2$ を用いた比較例4の電池と同様に大きな放電容量を示した。一方、比較例1～3のリチウム含有複合酸化物を用いた電池は、活物質の充填性が低いため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた比較例5の電池と同様、低い放電容量しか得られなかった。

活物質	サイクル特性/容量維持 (%)		貯蔵特性	
	20℃	60℃	容量維持 (%)	容量回復 (%)
実施例1	93	98	88	99
実施例6	95	98	87	99
比較例4	90	94	80	94
比較例5	75	92	72	82

【0056】表3より明らかなように、実施例1および実施例6のリチウム含有複合酸化物を正極に用いることにより、サイクル特性および貯蔵特性に優れた電池が構成できたが、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた場合は、本発明のリチウム含有複合酸化物よりもサイクル特性や貯蔵特性が劣っていた。この原因を調べるため、以下の実験を行った。実施例1、比較例4および比較例5のリチウム含有複合酸化物を用いた正極をアルゴン雰囲気中で直径15mmに切り取り、5mlの電解液に浸漬して、60℃で5日間保持した。こうして得られた電解液にICP分光分析を行い、電解液中に溶出したMnおよびCoの濃度を定量した。溶出量を複合酸化物1gあたりに換算した値を表4に示した。

【0057】

【表4】

【0053】また、実施例1、実施例6、比較例4および比較例5のリチウム含有複合酸化物を用いた電池について、20℃の温度下で、上記と同様の条件での充電と600mAの定電流で3.0Vまでの放電による充放電サイクルを行い、100サイクル後の放電容量の割合〔容量維持(%)〕で室温のサイクル特性を評価した。さらに、高温でのサイクル特性を調べるため、上記のサイクル試験を60℃の温度下でも行って、20サイクル後の放電容量の割合〔容量維持(%)〕で高温のサイクル特性を評価した。

【0054】さらに、貯蔵特性を以下のようにして評価した。上記サイクル特性の測定と同じ充放電条件で充放電サイクルを5回行った後に、上記充電条件で電池を充電し、60℃の温度下で20日間貯蔵した。この貯蔵後、上記条件で放電し、貯蔵前の容量に対する貯蔵後に残存している容量の割合〔容量維持(%)〕を測定した。測定後に、充放電サイクルを1サイクル行い、貯蔵前の容量に対する貯蔵後の容量の割合〔容量回復(%)〕を測定した。上記容量維持および容量回復の割合により高温での貯蔵特性を評価した。これらの結果を表3に示した。

【0055】

【表3】

	複合酸化物1gあたりの溶出量 (μg)	
	Mn	Co
実施例1	4.9	—
比較例4	—	18.7
比較例5	35.7	—

【0058】実施例1のリチウム含有複合酸化物は、比較例5の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりもMnの溶出量が1桁小さく、高温で貯蔵した場合でも、電解液へのMnの溶解が十分に抑制されていることがわかった。実施例1のMn溶出量は、比較例4の $\text{LiCoO}_2$ のCo溶出量よりも少なく、高温での耐久性に優れた材料であることがわかる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、高温になるとMnの溶解が起こり、高温で充放電サイクルをした場合や、高温で貯蔵した場合に容量の劣化が著しいことが知られているが、表4の結果はそれを裏付けている。一方、 $\text{LiCoO}_2$ は、そのような問題が生じにくい材料であるが、本発明のリチウム含有複合酸化物が、この $\text{LiCoO}_2$ よりもさらに優れた材料であることは明らかである。

【0059】(実施例7) 実施例1で合成したリチウム含有複合酸化物を二次粒子径の平均値が $5\mu\text{m}$ になるまで粉碎、ふるい分けし、リチウム含有複合酸化物Bを得た。次いで、一般式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表され、一次粒子の平均粒子径： $1\mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒子径： $10\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $0.9\text{m}^2/\text{g}$ である実施例1のリチウム含有複合酸化物Aと上記リチウム含有複合酸化物Bとを60：40の重量比率で混合し、これを正極活物質として用いることにより前記と同様の非水二次電池を作製した。

【0060】(実施例8) リチウム含有複合酸化物Bの二次粒子の平均粒子径を $3\mu\text{m}$ とした以外は実施例7と同様にして非水二次電池を作製した。

【0061】(実施例9) リチウム含有複合酸化物Aとリチウム含有複合酸化物Bとの重量比率を80：20とした以外は実施例8と同様にして非水二次電池を作製した。

【0062】(実施例10) リチウム含有複合酸化物Aとリチウム含有複合酸化物Bとの重量比率を95：5とした以外は実施例8と同様にして非水二次電池を作製した。

【0063】(実施例11) リチウム含有複合酸化物Bの二次粒子の平均粒子径を $7\mu\text{m}$ とした以外は実施例7と同様にして非水二次電池を作製した。

【0064】上記実施例7～11についても、前述と同様にして、電池組み立て前の正極合剤の密度と、非水二次電池の放電容量の測定を行った。その結果を実施例1の結果と併せて表5に示した。これより明らかなように、本発明のリチウム含有複合酸化物Aを、その二次粒子の平均粒子径の3/5以下の平均粒子径を有するリチウム含有複合酸化物Bと混合して用いた実施例7～9の非水二次電池では、正極合剤の密度が大きくなり、活物質の充填性が向上して電池の放電容量を増加させることができた。一方、リチウム含有複合酸化物Bの平均粒子径は充分小さいが、その混合割合が少ない実施例10や、リチウム含有複合酸化物Bの平均粒子径がリチウム含有複合酸化物Aとさほどかわらない実施例11の非水二次電池では、リチウム含有複合酸化物Aを単独で使用した実施例1と同程度の正極合剤密度および放電容量となり、活物質の混合による効果は明確とならなかった。

【0065】

【表5】

	複合酸化物Bの 平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	Bの平均粒 子径/Aの 平均粒子径	Bの割合 (重量%)	正極合剤密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	放電容量 ( $\text{mAh}$ )
実施例1	—	—	0	3.0	602
実施例7	5	5/10	40	3.1	620
実施例8	3	3/10	40	3.2	633
実施例9	3	3/10	20	3.2	635
実施例10	3	3/10	5	3.0	605
実施例11	7	7/10	40	3.0	602

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、充填性が高く、高温下でのサイクル耐久性や高温貯蔵時の安定性に優れたリチウム含有複合酸化物を用いることにより、高容量で、サイクル耐久性および高温下での貯蔵性

に優れた非水二次電池を提供することができる。さらに、本発明で用いるリチウム複合酸化物は、Coに比べて資源的に豊富で安価なMnやNiを主要な構成元素としているので、大量生産にも適しており、また電池のコスト低減にも貢献できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

F ターム ( 参考 ) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB02 AC06  
AE05  
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ14 AK03  
AL01 AL02 AL06 AL07 AL11  
AL12 AL18 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 EJ04 EJ12 HJ02  
HJ07  
5H050 AA07 AA08 AA10 AA19 BA16  
BA17 CA08 CA09 CB01 CB02  
CB07 CB08 CB11 CB12 CB29  
EA10 EA24 HA02 HA05 HA07